

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09249935  
PUBLICATION DATE : 22-09-97

APPLICATION DATE : 13-03-96  
APPLICATION NUMBER : 08056509

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : KUSHIDA TAKAHIRO;

INT.CL. : C22C 38/00 C21D 8/10 C21D 9/08 C22C 38/54

TITLE : HIGH STRENGTH STEEL MATERIAL EXCELLENT IN SULFIDE STRESS CRACKING RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a steel material (particularly a seamless steel tube) composed of inexpensive low alloy steel and having high strength and excellent sulfide stress cracking resistance and its production.

SOLUTION: The high strength steel material excellent in sulfide stress cracking resistance is composed of a low alloy steel of 0.20-0.60% C (carbon) content and has a metallic structure consisting of 1-10% volume fraction of retained austenite and the balance essentially martensite. Particularly, proof stress in this steel material is  $\geq 77.3 \text{ kgf/mm}^2$ , and further, the cracking critical stress ( $\sigma_{th}$ ) in the NACE TM 0177 bath is regulated to a value not lower than actual yield stress. As to the method of manufacturing this steel material, a low alloy steel of 0.20-0.60% C (carbon) content is hot-worked, hardened, and then tempered at a temp. exceeding the  $Ac_1$  transformation point. In this method, it is preferable that hardening is carried out by means of direct hardening from hot working and tempering is performed at a temp. in the region between a temp. higher than the  $Ac_1$  transformation point and ( $Ac_1$  transformation point +  $30^\circ\text{C}$ ).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249935

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 1		C 2 2 C 38/00	3 0 1 F
C 2 1 D 8/10		9270-4K	C 2 1 D 8/10	C
9/08			9/08	E
C 2 2 C 38/54			C 2 2 C 38/54	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平8-56509	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成8年(1996)3月13日	(72)発明者	櫛田 隆弘 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐硫化物応力割れ性に優れる高強度鋼材とその製造方法

(57)【要約】

【課題】安価な低合金鋼材であって、高強度で、かつ耐硫化物応力割れ性に優れる鋼材（特に継目無し鋼管）およびその製造方法の提供。

【解決手段】(1) C（炭素）含有量が0.20～0.60%の低合金鋼であって、残留オーステナイトの体積分率が1～10%で残部が主にマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材、とりわけ耐力が77.3kgf/mm<sup>2</sup>以上で、かつNA CE TM 0177 浴中の割れ発生限界応力(σ<sub>th</sub>)が実降伏応力の80%以上である耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材。

(2) C（炭素）含有量が0.20～0.60%の低合金鋼を熱間加工した後、焼入れし、その後にAc<sub>1</sub>変態点を超える温度で焼戻すことを特徴とする上記(1)の耐硫化物応力割れ性に優れる高強度鋼材の製造方法。この方法では、焼入れを熱間加工からの直接焼入れ法によって行い、焼戻しをAc<sub>1</sub>変態点を超え、「Ac<sub>1</sub>変態点+30℃」までの温度域で行うのが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】C(炭素)含有量が0.20～0.60重量%の低合金鋼であって、残留オーステナイトの体積分率が1～10%で残部が主にマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材。

C: 0.20～0.60%、 Si: 0.05～3.0%、 Mn: 0.05～1.0%、  
 P: 0.025%以下、 S: 0.01%以下、 sol. Al: 0.005～0.50%、  
 Cr: 0.1～1.5%、 Mo: 0.1～1.5%、 Nb: 0.005～0.5%、  
 Ti: 0.005～0.5%、 V: 0～0.5%、 B: 0～0.01%、  
 W: 0～1.0%、 Zr: 0～0.5%、 Ca: 0～0.01%、  
 Ni: 0.1%以下、 N: 0.01%以下、 O: 0.01%以下、

Feおよび不可避不純物…残部

【請求項4】C(炭素)含有量が0.20～0.60%の低合金鋼を熱間加工した後、焼入れし、その後にAc<sub>1</sub>変態点を超える温度で焼戻すことを特徴とする請求項1、2または3に記載の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材の製造方法。

【請求項5】焼入れを熱間加工からの直接焼入れ法によって行い、焼戻しをAc<sub>1</sub>変態点を越え「Ac<sub>1</sub>変態点+30℃」までの温度域で行う請求項4に記載の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材の製造方法。

【請求項6】直接焼入れの前に鋼材をAc<sub>3</sub>変態点以上の温度で補熱する工程を含む請求項5に記載の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材の製造方法。

【請求項7】直接焼入れと焼戻しとの間で、再加熱-焼入れを1回以上行う請求項5または6に記載の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、高強度鋼材でしかも耐硫化物応力割れ性に優れた鋼材、特に、従来の低合金鋼材とは金属組織の上で異なり、耐硫化物応力割れ性に著しく優れた鋼材およびその製造方法に関するものである。本発明の鋼材は、硫化物を含有する腐食性環境下で原油、天然ガス等の採取、輸送等に使用される継目無し鋼管として特に好適なものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐硫化物応力割れ性の要求される低合金高強度鋼の金属組織としては、マルテンサイト組織を前提に検討されてきた。例えば、特開昭52-66815号公報に開示される発明では、焼入れ時のマルテンサイト組織率を90%以上と規定している。また、特開平5-271772号公報で提案されている「油井管の製造法」の発明も、焼戻し処理をAc<sub>1</sub>変態点以下で行ってマルテンサイト率を90%以上にすることを特徴としている。なお、このような鋼では、マルテンサイト以外の組織は、ほとんどベイナイトである。

【0003】その上でさらに耐硫化物応力割れ性を高めるために、細粒化、直接焼入、成分改良等の手段が検討

【請求項2】耐力が77.3 kgf/mm<sup>2</sup>以上で、かつNACE TM 0177 浴中の割れ発生限界応力(σ<sub>th</sub>)が耐力の80%以上である請求項1に記載の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材。

【請求項3】下記の化学組成を有する請求項1または2に記載の高強度鋼材。重量%で、

されている。たとえば、特開昭54-117311号公報では、加熱速度を規定することにより焼入れ前のオーステナイト粒径を細かくする手法が開示されている。また、特開昭62-30846号公報では、熱間圧延後のオーステナイト粒の形状と熱間圧延後の直接焼入れが開示されている。さらに、特開昭55-69246号公報ではCuとWの添加、特開昭62-253720号公報では、Mn、PおよびMoの含有量を規定した発明が開示されている。

【0004】これらの鋼はいずれも焼戻しをAc<sub>1</sub>変態点以下で行うものである。即ち、焼戻し時にオーステナイト化せず、焼戻し後に残留オーステナイトが生じさせないことを前提としたものである。従来、このように残留オーステナイトの生成を極力避けていたのは、下記の点が懸念されていたからである。

【0005】①残留オーステナイトが生成すると、通常の焼入れ-焼戻し材では強度が著しく低下して所定の強度が得られないこと。

【0006】②残留オーステナイト自身が腐食して硫化物応力割れの起点となること。

③残留オーステナイトが水素のトラップサイトとして作用し吸蔵水素濃度を高めること。

【0007】他方、特開昭58-161720号公報では、金属組織をベイナイトとして耐硫化物応力割れ性を高める方法が開示されている。また、日本金属学会会報、第21巻、第16号(1982)、441頁には、ベイナイト組織の種類によってはマルテンサイト組織よりも耐硫化物応力割れ性に優れることがあると報告されている。

【0008】上述のようなこれまでに開発された技術によって、例えば、耐硫化物応力割れ性の要求される高強度低合金油井管では、C110級〔YS≧110ksi(77.3kgf/mm<sup>2</sup>)〕まで実用化されている。現在はC125級〔YS≧125ksi(87.9kgf/mm<sup>2</sup>)〕以上の高強度高耐食低合金油井管が望まれているが、従来の焼戻しマルテンサイト組織を主体とする鋼で、C110級を超える高強度のものである、優れた耐応力腐食割れ性を持たせることは困難である。

【0009】なお、油井管の国際規格にはAPI(米国

石油協会)の5CTがあるが、その中にC110級は規格化されていない。その規格の中で「C」が耐食グレードを意味するが、 $YS \geq 90 \text{ksi}$  ( $63.3 \text{kgf/mm}^2$ )以上のC90まで規格化されているだけであり、C110級以上は、油井管メーカー各社の標準として取り扱われている。しかし、ここでは説明の便宜上、鋼管の強度レベルを示すためにC110、C125、C140等を用いることとする。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価な低合金鋼材であって、高強度で、かつ耐硫化物応力割れ性に優れた鋼材を提供すること、および、例えば、油井管用継目無し鋼管の製造にも適した上記鋼材の製造方法を提供することにある。

【0011】さらに具体的には、例えば、耐力(YS)が $77.3 \text{kgf/mm}^2$  (110 ksi)以上の強度レベル、即ち、前述のC110級以上で、NACE TM 0177浴(0.5%酢酸+5%食塩、1気圧硫化水素飽和、25℃)中の割れ発生限界応力( $\sigma_{th}$ )が耐力の80%以上の耐硫化物応力割れ性を有する高強度鋼材とその安価な製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は下記(1)の鋼材、および(2)のその製造方法を要旨とする。

C: 0.20~0.60%	Si: 0.05~3.0%	Mn: 0.05~1.0%
P: 0.025%以下	S: 0.01%以下	sol. Al: 0.005~0.50%
Cr: 0.1~1.5%	Mo: 0.1~1.5%	Nb: 0.005~0.5%
Ti: 0.005~0.5%	V: 0~0.5%	B: 0~0.01%
W: 0~1.0%	Zr: 0~0.5%	Ca: 0~0.01%
Ni: 0.1%以下	N: 0.01%以下	O: 0.01%以下

Feおよび不可避不純物: 残部

#### 【0018】

【発明の実施の形態】前述のように、従来、低合金鋼材においては、残留オーステナイトの存在は強度低下と耐硫化物応力割れ性の低下を招くとされていた。しかし、オーステナイトそのものの硫化物応力割れ感受性は極めて低い。例えば、オーステナイト単相組織の鋼材の水素脆化感受性が低いことはよく知られている。従って、主にマルテンサイト組織からなる低合金鋼であっても、適正量の残留オーステナイトを存在させれば、それが耐硫化物応力割れ性を改善するのに役立つ可能性がある。

【0019】このような推定のもとに、本発明者は金属組織面からの詳細な研究を行い、適正量の残留オーステナイトの存在は、むしろ耐硫化物応力割れ性を改善することを確認した。しかも、残留オーステナイトは、旧オーステナイト粒界に優先的に生成するので、結果としては粒界強度を高め、鋼材の強度の向上にも寄与することがわかった。本発明は、このような新しい知見に基づくものである。

【0020】焼入れ-焼戻し型の高強度鋼の硫化物応力割れは、旧オーステナイト粒界割れを起点とする(旧オ

【0013】(1) C(炭素)含有量が0.20~0.60%の低合金鋼であって、残留オーステナイトの体積分率が1~10%で残部が主にマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材、とりわけ耐力が $77.3 \text{kgf/mm}^2$ 以上で、かつNACE TM 0177浴中の割れ発生限界応力( $\sigma_{th}$ )が耐力の80%以上である耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材。

【0014】(2) C(炭素)含有量が0.20~0.60%の低合金鋼を熱間加工した後、焼入れし、その後に $Ac_1$ 変態点を超える温度で焼戻しことを特徴とする上記(1)の耐硫化物応力割れ性に優れた高強度鋼材の製造方法。

【0015】上記(2)の方法では、焼入れを熱間加工からの直接焼入れ法によって行い、焼戻しを $Ac_1$ 変態点を超え「 $Ac_1$ 変態点+30℃」までの温度域で行うのが望ましい。また、直接焼入れの前に $Ac_3$ 変態点以上で補熱する工程または/および直接焼入れと焼戻しとの間で「再加熱-焼入れ」を行う工程を付加してもよい。

【0016】本発明の対象となる低合金鋼は、Cの含有量が0.20~0.60%である外、各種の合金元素を組み合わせる含むことができる。望ましい低合金鋼としては、下記の化学組成を有するものがある。

【0017】重量%で、

ーステナイトの「旧」は、言うまでもなく、マルテンサイト変態後であることを示すためのものである)。この旧オーステナイト粒界割れを防ぐために採用されてきた従来の方法が、誘導加熱やNi等の細粒化元素添加による細粒化と、PやSの粒界偏析元素の低減である。これらは結果としては粒界強度を高める手法と理解される。

【0021】これらの方法に加え、本発明者が新たに検討した粒界強化の方法が、残留オーステナイトの利用である。すなわち、オーステナイトの水素脆化感受性が低いことを利用し、旧オーステナイト粒界にオーステナイトを析出させることによって旧オーステナイト粒界における硫化物応力割れを防止する手法である。より具体的には、耐硫化物応力割れ性の高いオーステナイトを障壁として利用して、旧オーステナイト粒界における硫化物応力割れの進展を妨げるという考え方である。

【0022】先に述べたように、このような高強度鋼の硫化物応力割れが粒界割れを起点とするので、粒界割れの防止が耐硫化物応力割れ性の改善につながる。

【0023】旧オーステナイト粒界においてオーステナイトを析出させ、かつ残留させる方法の一つが後述する

Ac<sub>1</sub>変態点を超える温度での焼戻しである。この焼戻しによって、旧オーステナイト粒界に、優先的にオーステナイトが析出する理由は、粒界における元素の拡散が速いからである。幸いなことに、オーステナイト析出時に、そのオーステナイト相の中に、Mn等の粒界偏析元素を取り込むので、焼戻しマルテンサイト組織として残る旧オーステナイト粒界が清浄化され、これによっても耐硫化物応力割れ性が改善される。残留オーステナイトの中に取り込まれた不純物元素は、オーステナイト自身の硫化物応力割れ感受性が低いために、実質的に問題とはならない。

【0024】このように、残留オーステナイトは耐硫化物応力割れにとつて望ましくないという従来の常識に反して、高強度鋼において、旧オーステナイト粒界に残留オーステナイトを析出させ、粒界自身を清浄化するとともに、旧オーステナイト粒界における硫化物応力割れの進展防止を図ることで、耐硫化物応力割れ性を画期的に高めることが可能となった。

【0025】なお、残留オーステナイトは水素のトラップとして利用できるという報告もあるが、本発明者はそのような見解には賛同できない。何故ならば、湿潤硫化水素環境において、腐食によって鋼中に侵入した水素は、侵入時点では水素脆化を引き起こす拡散性水素だからである。すなわち、水素脆化に寄与しない状態である非拡散水素として残留オーステナイトにトラップされる前に、水素脆化である硫化物応力割れを引き起こしてしまう。特に、湿潤硫化水素環境では、他の腐食環境に比べても最大級の水素が侵入するので、残留オーステナイトの水素トラップとしての効果は全く充分でないと云える。

【0026】本発明の鋼材の優れた耐硫化物応力割れ性は、粒界自身の清浄化と、旧オーステナイト粒界における硫化物応力割れの進展防止という残留オーステナイトの作用、および残留オーステナイトが析出するほどの高温焼戻しによるマルテンサイト組織の内部歪解消にある。

【0027】本発明鋼材の残留オーステナイトの量は、体積分率で1%以上であることが必要である。これより少ないと、上記の効果は発揮されない。なお、体積分率で1%といっても焼戻し時には粒界に優先的に析出するので、旧オーステナイト粒界における残留オーステナイトの体積占有率は極めて高いものとなる。一方、残留オーステナイトが体積分率で10%を超えると強度低下が著しくなる。

【0028】本発明鋼材の残留オーステナイト以外の組織は、強度を確保するために主にマルテンサイト（焼戻しマルテンサイト）とする。なお、ベイナイトやフェライトのような組織が、体積分率で20%程度までは混在していてもよい。

【0029】これまでに述べたような金属組織を持た

せ、強度と耐硫化物応力割れ性に優れた鋼材とするための素材鋼の化学組成は、種々あるが、望ましい例として、前記のような合金成分を含む組成があげられる。以下、合金元素の作用と望ましい含有量について説明する。合金成分の含有量についての%は重量%を意味する。

【0030】I. 望ましい化学組成について

C：Cは焼入れ性を高め、強度を向上させるために必須の元素である。0.20%未満では焼入れ性が不足して高強度が得られない。一方、0.60%を超えると焼き割れ感受性が高くなる。従って、C含有量の適正範囲は、0.20～0.60%であるが、その望ましい上限は0.40%以下である。

【0031】Si：Siは、鋼の脱酸に有用な元素であり、焼戻し軟化抵抗を高め耐硫化物応力割れ性を向上させる元素でもある。また、焼戻し時に析出するオーステナイトを安定化させる作用もある。脱酸の目的からは、0.05%以上の含有量が望ましい。さらに、残留オーステナイトの安定化の観点からは1.5%以上が望ましい。ただし、3.0%を超えると鋼材の靱性が低下する。

【0032】Mn：Mnも鋼の脱酸に有用な元素である。脱酸の目的からは0.05%以上が望ましく、また、Siと同様に、焼戻し時に析出するオーステナイトを安定化させる作用もある。他方、Mnが1.0%を超えると靱性が低下するので、Mnの望ましい含有量は0.05～1.0%である。なお、Mnの上限は0.5%とするのが一層望ましい。

【0033】P：Pは不純物として鋼中に不可避免的に存在するが、0.025%を超えると粒界に偏析して特に高強度鋼の耐硫化物応力割れ性を低下させるので、不純物として混入するとしても0.025%以下に抑えるべきである。勿論、その含有量は低ければ低いほど望ましい。

【0034】S：SもPと同様に不純物として鋼中に不可避免的に存在する。Sが0.01%を超えると、粒界に偏析して特に高強度鋼では耐硫化物応力割れ性を低下させる。また、硫化物系の介在物を生成して耐硫化物応力割れ性を低下させる。従って、不純物として混入するとしても0.01%以下とし、できるだけ低く抑えるのが望ましい。

【0035】Cr：Crは、鋼の焼入れ性を高めて強度を上昇させるとともに耐硫化物応力割れ性をも向上させる。C125～140級を前提とすると、0.3%未満では必要な焼入れ性向上効果が得られない。一方、Crが1.5%を超えると、硫化水素を含む環境においては腐食速度の増加とそれに伴う吸蔵水素濃度の増加を招き、耐硫化物応力割れ性を劣化させる。従って、Crの適正な含有量は0.1～1.5%であり、さらに望ましくは0.3～1.2%である。

【0036】Mo：Moは、Crと同様に鋼の焼入れ性を向上させ、高強度化に寄与するとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて耐硫化物応力割れ性を向上させる。C140級とし

では、0.2 %未満では不足である。一方、Moが1.5%を超えると、応力集中係数が高く応力腐食割れ性の起点となる針状のMo炭化物が析出するため、耐硫化物応力割れ性が劣化する。従って、Moの適正含有量は0.1~1.5 %であり、望ましくは0.2~1.0 %である。

【0037】V：Vは、添加しなくてもよいが、添加すれば鋼の焼戻し軟化抵抗を上げ、また、細粒化に寄与して耐硫化物応力割れ性を向上させる。Mo添加材においては、Vを添加しなくても十分な耐硫化物応力割れ性を有するが、添加するとさらに耐硫化物応力割れ性を向上させる。特に、直接焼入れによる焼戻し軟化抵抗向上効果をより一層発揮させるのに有効である。Vを添加した鋼に直接焼入れ-焼戻しのプロセスを適用すると、高温焼戻し後においても98.4 kgf/mm<sup>2</sup> (140 ksi) 以上の高強度を有する極めて焼戻し軟化抵抗の高い鋼が得られる。

【0038】一方、V含有量が0.5%を超えると、効果が飽和するだけでなく、偏析によって耐硫化物応力割れ性が劣化する。従って、Vを使用する場合でも含有量の上限を0.5%とすべきである。望ましいのは0.1~0.3 %である。

【0039】sol. Al：Al（アルミニウム）は、鋼の脱酸に有効な元素である。sol. Alとしての含有量が0.005%未満ではその効果が小さい。ただし、0.50%を超えると鋼中の介在物が多くなって靱性が低下する。なお、油井管用継目無し鋼管にはその管端に接続用のネジを切ることが多いが、Alが多いとネジ切り部に欠陥が発生しやすくなる。以上の理由によりsol. Alの適正含有量は0.005~0.50%である。

【0040】Ti：Tiは、鋼中の不純物であるNをTiNとして固定する。鋼中にTiが含まれていれば、NはTiNとして固定されているので直接焼入れの際に後述のB（ボロン）がBNとして析出することがない。従って、Bは焼入れ性に有効な状態で存在し、直接焼入れ時の焼入れ性を向上させる。NをTiNとして固定する以上のTiは、未再結晶温度域を高温まで広げて高温での加工歪みを部分的に蓄積する作用を持つ。後述の「補熱」を行う場合には、その補熱温度を低温に設定し一定時間かけると、微細な再結晶を得ることができる。一定時間とは、後記するように、補熱温度を850~1100℃とした場合、10秒~30分間である。また、固溶状態のTiは直接焼入れ後の焼戻し時に微細に析出して焼戻し軟化抵抗を向上させるので、MoやVとともに高温での焼戻しを可能にする。0.005 %未満ではその効果が小さく、0.50%を超えると靱性を低下させるので、Tiを用いる場合には含有量を0.005~0.50%とすべきである。

【0041】Nb：Nbは、鋼材の加工歪みを蓄積する温度域を高温域まで広げる作用を持つので、低い補熱温度で保持して微細な結晶粒を得るのに有効な元素である。その効果はTiよりも強い。また、固溶したまま直接焼入れされた鋼材中のNbは、その後の焼戻し時に微細に析出す

る。このためMo、WおよびTiとともに鋼の焼戻し軟化抵抗を増大させ、耐硫化物応力割れ性を向上させる。含有量が0.005%未満ではその効果が顕著でなく、一方、0.5 %を超えると靱性を低下させる。従って、Nbの適正含有量は0.005~0.5 %である。

【0042】W：Wは、Moと同様に鋼の焼入れ性を向上させ、高強度化を可能にするとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて耐硫化物応力割れ性を向上させる元素である。Mo含有鋼では、Wを添加しなくても十分な焼戻し軟化抵抗を有するが、MoとともにWを添加することで耐硫化物応力割れ性を一層改善することができる。ただし、Wの含有量が1.0%を超えると効果が飽和するだけでなく、偏析によって耐応力腐食割れ性が劣化する。

【0043】Zr：Zrを含有する鋼は、引張試験の際の降伏点伸びが増加し、結果として耐硫化物応力割れ性が向上する。Zrは高価な元素でもあり、添加しなくても十分な耐硫化物応力割れ性を有するが、添加するとさらに耐硫化物応力割れ性が向上する。一方、Zrの含有量が0.5 %を超えると介在物が多くなって靱性が低下する。

【0044】B（ボロン）：Bは微量で鋼の焼入れ性を向上させる元素であり、特に厚肉材の焼入れ性を改善して耐硫化物応力割れ性を高めることに効果的な元素であるが、薄肉材においては添加しなくても十分な耐硫化物応力割れ性が得られる。添加する場合は、その効果が顕著になる0.0001 %以上の含有量とするのがよい。ただし、0.010 %を超えると、鋼の靱性および耐硫化物応力割れ性が低下するので、含有量の上限は0.010%とすべきである。

【0045】Ca：Caは、鋼中のSと反応して硫化物を形成することによって介在物の形状を改善し、耐硫化物応力割れ性を向上させる。Sの含有量によってその効果の度合いが異なり、また、脱酸が充分でないとかえって耐硫化物応力割れ性が低下することがある。したがって、添加するか否かを適宜選択できる元素である。添加する場合はその含有量は0.001~0.01%とすることが望ましい。0.001 %未満では効果が明瞭に現れないからであり、また過剰の含有は靱性および耐硫化物応力割れ性を低下させ、かつ鋼材の表面欠陥の原因になる。

【0046】Ni：残留オーステナイト生成の観点からは、Niを添加した鋼がしばしば検討されているが、硫化水素を含む環境では、Niを含有する低合金鋼においては孔食による耐硫化物応力割れの劣化が顕著である。従って、不純物として含有される場合でも0.1 %以下に抑えるべきである。

【0047】N（窒素）：Nは不純物として鋼に存在し、靱性および耐硫化物応力割れ性を低下させるので0.01 %以下とした。精錬技術上、Nを0にすることはできないが、できるだけ少ない方がよい。

【0048】O（酸素）：Oも不純物として鋼に不可避免的に存在し、靱性と耐硫化物応力割れ性を低下させる。

許容上限を 0.01 %として可及的に低く抑えるのが望ましい。

【0049】11. 本発明鋼材の製造方法について

本発明鋼材は、残留オーステナイトが体積分率で1~10%の組織を持つことを大きな特徴とする。このような組織を持ち、かつ高強度の鋼材を製造する方法の一つが、前記(2)の方法である。以下、その方法を工程順に説明する。

【0050】1. 溶解、鑄造および熱間加工

溶解と鑄造は、通常の低合金鋼材の製造方法で行えばよい。ただし、前記のP、S、Ni、NおよびOのような不純物を極力少なくする精錬を行う。鑄造はインゴット鑄造でも連続鑄造でも差し支えない。

【0051】2. 熱間加工(鍛造、穿孔、圧延等)

鑄造後は、鍛造、圧延のような熱間加工が施される。なお、連続鑄造によって得たスラブをそのまま圧延して板にしてもよく、また継目無し鋼管の製造では、連続鑄造で得たビレットをそのまま穿孔してもよい。

【0052】継目無し鋼管の場合は、上記の穿孔工程の後、マンドレルミルやプラグミルを使用して圧延が行われる。板材の場合は、スラブを粗圧延し、仕上圧延するという工程になる。以下、継目無し鋼管の製造方法を例として、望ましい加工条件を説明する。

【0053】①ビレット加熱温度

加熱温度は、穿孔機にて熱間穿孔できる温度であればよい。最適温度は材質によって異なり、高温延性と高温強度を考慮して決める。通常は、1100℃から1300℃の間に加熱する。加熱法はガス加熱炉または誘導加熱等のいずれでも良い。しかし、酸化スケールが厚くなると表面傷の原因となるので無酸化雰囲気とすることが望ましい。高能率のビレット加熱を実現するためには、ビレット長さはなるべく長尺とした方がよく、加熱炉の出口に切断機を設置して切断した後に穿孔機に導入してもよい。

【0054】②穿孔条件

穿孔は中実のビレットに熱間で貫通穴を開け、鋼管の基本形状を製造する工程である。穿孔方法は傾斜圧延法やプレス穿孔法等、その方法には制約はない。なお、表面温度が低下すると、穿孔時に傷が発生しやすくなるので、穿孔機の直前に補助加熱装置、例えば、誘導加熱装置等を設置してもよい。

【0055】③最終圧延条件

ここでいう最終圧延あるいは最終仕上圧延とは、マンドレルミルによる加工とサイザーによる加工を組み合わせたものを指す。鋼管の仕上圧延は、穿孔機の後段に配置された最終圧延機によって行われる。この段階の圧延は低温域での加工となるので、加工熱処理においては重要である。即ち、最終仕上圧延後に、直接焼入れ、または「補熱+直接焼入れ」を実施する場合は、断面圧縮率にして40%以上の加工度が望ましい。この加工によって再結晶による細粒化効果が得られる。また、細粒化の観

点からは、加工度以外に仕上温度も重要である。1050℃を超える仕上温度では再結晶粒が粗大となるので1050℃以下が望ましい。一方、低温仕上ほど微細な再結晶粒が得られるが、生産能率が低下するので800℃以上が望ましい。

【0056】3. 熱処理

3-1. 焼入れ

焼入れ方法としては、

① 熱間加工後に一旦冷却した鋼材を焼入れ温度に加熱して急冷する方法、

② 熱間加工後にそのまま急冷する「直接焼入れ法」、

③ 直接焼入れの前に補熱工程を加える方法、

④ 直接焼入れと焼戻しの間で、再加熱-焼入れを1回以上行う方法、

⑤ 直接焼入れの前に補熱を行い、かつ直接焼入れと焼戻しの間で、再加熱-焼入れを1回以上行う方法、があり、そのいずれでも採用できる。

【0057】①の方法で熱間圧延後に一旦冷却した鋼材を再加熱して焼入れする場合、その加熱温度は  $Ac_3$  変態点以上とする。また、②の熱間加工後に直ちに直接焼入れする場合は、熱間加工の仕上がり温度を  $Ar_3$  変態点以上とし、オーステナイト状態から急冷する。いずれの場合も適当な冷却媒体(水、油、ガス等)で冷却してマルテンサイト組織とする。なお、直接焼入れ法は、エネルギー節約および工程短縮という生産合理化に寄与するだけでなく、細粒化等、鋼材の質の改善にも役立つ。

【0058】④の方法で、直接焼入れ後に1回以上の「再加熱-焼入れ」を行う場合の加熱温度も  $Ac_3$  変態点以上とする。焼入れ時に粗粒化を防ぐ観点からは、再加熱-焼入れでは  $Ac_3$  変態点+200℃以下、直接焼入れでは1100℃以下に加熱温度を抑えるのが望ましい。

【0059】特に、前述の化学組成の鋼を直接焼入れすると、焼戻し軟化抵抗が高まるために、高温焼戻しによって残留オーステナイトが生成しても、目標とするC125級以上の高強度を維持することができる利点がある。また、その高温焼戻しによって、マルテンサイト組織の歪みが解消されるために、焼戻しマルテンサイト組織の耐硫化物応力割れ性が著しく向上する。

【0060】③の方法における「補熱」とは、熱間加工後、直接焼入れするまでの間に、再結晶を進行させるためオンラインで加熱することをいう。この補熱を行うと、その間に再結晶を生じ、オーステナイト結晶粒が著しく細粒になり、結果として耐硫化物応力割れ性が著しく向上する。補熱の温度は850~1100℃、時間は10秒から30分程度が望ましい。

【0061】前記④の再加熱-焼入れを1回以上(通常、2回までで十分である)行うことによって、直接焼入れのままよりさらに細粒化が可能であり、耐硫化物応力腐食割れ性はより一層向上する。特に、前記のように細粒組織をもたらず直接焼入れ後に再焼入れを加える

と、結晶粒はより微細化し、その効果の到達レベルは一層高いものとなる。

#### 【0062】3-2. 焼戻し

最終製品である鋼材（鋼管、鋼板等）の金属組織を、体積分率で1～10%の残留オーステナイトものとするためには、焼戻し温度を  $A_{c1}$  変態点を越えるようにしなければならない。 $A_{c1}$  変態点以下の温度での焼戻しでは、粒界に残留オーステナイトが生成しないからである。また、残留オーステナイト量を10%以下とするためには、焼戻し温度は  $A_{c1}$  変態点+30℃を超えないようにするのが望ましい。

【0063】なお、焼戻しは製品の性能を決定する重要な処理であるので十分な均熱性が要求される。ばらつきは±10℃、さらに±5℃が望ましい。これによって、降伏応力（YS）及び引張強さ（TS）の変動を±5 kgf/mm<sup>2</sup> 以下に抑えることができる。焼戻しの時間は、30秒から1時間程度でよい。

【0064】残留オーステナイトを含む組織は、等温変態処理によっても得られる。これは焼入れ後の鋼材を  $A_{c3}$  変態点以上に加熱してオーステナイト化した後、塩浴にて300～600℃前後まで急冷して、そこでベイナイト変態を起こさせてから冷却（水冷あるいは油冷）してオーステナイトを残留させるというものである。通常の水焼入れあるいは油焼入れに比べれば塩浴設備が必要な上、生産性が落ちるという難点はあるが、残留オーステナイトの安定性の観点からは望ましい熱処理方法である。本発明鋼材の製造には、この等温変態処理も利用できる。

【0065】本発明はC110級以上の高強度高耐食鋼材とその製造方法の提供を主たる目的とするが、本発明をC110級を下回る低強度油井管に適用することは当然可能である。一般に高強度になるほど耐硫化物応力割れ性が劣化するので、低強度で耐硫化物応力割れ性に優れた鋼材の製造は比較的簡単である。本発明の実施において

も、C、Cr、Mo、V等の強化元素を増減や添加の省略によって、目標とするそれぞれの強度範囲の鋼材を自由に製造することができる。

#### 【0066】

【実施例】表1に示す化学組成の鋼を150 kg 真空炉にて溶製し鑄造して120mm角×1 mの鑄塊とし、それらを鍛造して20mm厚×80mm幅×250 mm長のブロックにした。これらを試験材として圧延から最終の焼戻しに到る各厚板圧延条件を変化させて検討した。この厚板圧延条件は、穿孔から仕上圧延に到る継目無し鋼管の加工条件にも相当する。断面圧縮率は鋼管の圧延と鋼板の圧延ではほぼ同じである。その後、表2に示すように、鋼種および焼入れ条件に応じて焼戻し温度を変化させた。

#### 【0067】〔焼入れ-焼戻しの工程〕

試番1～4および20・・・再加熱焼入れ+焼戻し

試番5～8・・・直接焼入れ+焼戻し

試番9～12、および17・・・補熱+直接焼入れ+焼戻し

試番13および14・・・補熱+直接焼入れ+再加熱焼入れ+焼戻し

試番15および16・・・補熱+直接焼入れ+再加熱焼入れ+再加熱焼入れ+焼戻し

試番18・・・直接焼入れ+再加熱焼入れ+焼戻し。

【0068】それぞれの補熱時間は5分、再加熱焼入れ時の加熱時間は10分、焼戻し時間は20分とした。焼入れ時の冷却媒体は水とした。試番19には「900℃×45分加熱→塩浴冷却（375℃×1 hr保た）→油冷」の等温変態処理を施した。

【0069】なお、熱間圧延前の加熱温度は1250℃とし、1100℃以上での粗圧延加工度は50%、仕上温度1000℃、仕上圧延加工度70%とした。これらは全てに共通の条件である。

#### 【0070】

【表1】



〔表 1〕 試験材の化学組成

鋼種	化 学 組 成 (重量%, 但し、B、Ca、N、Oは ppm。-は、無添加)															Fe: 残部				Ac <sub>1</sub> 点 ℃
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Nb	Ti	B	V	W	Zr	Ca	N	O	NI		
A	0.27	1.51	0.48	.008	.009	1.02	0.72	.025	.025	.015	-	-	-	-	-	38	24	0.08	777	
B	0.23	2.04	0.45	.007	.008	0.51	0.80	.022	.048	.016	8	-	-	-	-	39	25	0.02	786	
C	0.24	1.05	0.45	.003	.004	0.49	0.72	.034	.024	.017	12	0.22	0.21	0.16	14	37	26	0.03	767	
D	0.23	0.82	0.44	.012	.009	0.50	0.75	.028	.022	.021	-	0.11	-	-	-	38	29	0.05	750	
E	0.28	0.75	0.12	.007	.008	1.02	0.48	.036	.028	.027	-	-	0.42	-	-	74	32	0.09	762	
F	0.34	1.53	0.80	.007	.008	1.03	0.32	.021	.027	.025	-	-	-	0.32	-	77	35	0.10	721	
G	0.45	0.25	0.52	.007	.008	1.03	0.69	.033	.022	.029	-	-	-	-	13	79	36	0.08	741	
H	0.21	0.98	0.45	.013	.009	0.98	0.81	.037	.027	.018	9	0.20	-	-	-	41	39	0.05	762	
I	0.22	1.44	0.21	.009	.009	1.00	0.50	.024	.048	.025	11	-	0.36	-	25	38	24	0.06	778	
J	0.61	1.51	0.48	.008	.009	1.02	0.72	.025	.025	.015	-	-	-	-	-	38	24	0.09	777	
K	0.19	1.05	0.45	.003	.004	0.49	0.72	.034	.024	.017	11	0.22	0.20	0.16	14	37	26	0.03	757	

【0071】熱処理後の試験材から下記の耐応力腐食割れ性試験片と同じサイズの試験片を切り出して引張試験を行い、また、下記の耐硫化物応力割れ性の試験を実施した。更に、残留オーステナイト量をX線法にて測定した。

【0072】耐硫化物応力割れ性は、L方向（圧延方向）から採取した丸棒型引張試験片（平行部 $6.35\phi \times 25.4\text{mm}$ ）にて評価した。負荷応力は母材の実降伏応力の8

0%とした。試験溶液は、NACE TM 0177-90 (Test Method by National Association of Corrosion Engineers) に規定されるNACE TM 0177浴(0.5%酢酸+5%食塩水、1気圧硫化水素飽和、25℃)とした。720 hrの試験期間中に破断しなかったものを耐硫化物応力割れ性良好とした。これらの試験結果を表3に示す。

【0073】

【表2】

【表 2】 供試鋼の熱処理条件と試験結果

試番	区分	鋼種	補熱温度 (℃)	直接焼入 温度 (℃)	焼入温度 (℃)	焼戻温度 (℃)	焼入温度 (℃)	焼戻温度 (℃)
1	比	A	—	—	950	760	—	—
2	発	A	—	—	950	780	—	—
3	発	A	—	—	950	790	—	—
4	比	A	—	—	950	800	—	—
5	比	B	—	920	—	770	—	—
6	発	B	—	920	—	790	—	—
7	発	B	—	920	—	800	—	—
8	比	B	—	920	—	810	—	—
9	比	C	950	950	—	760	—	—
10	発	C	950	950	—	770	—	—
11	発	C	950	950	—	780	—	—
12	比	C	950	950	—	790	—	—
13	発	D	980	980	920	760	—	—
14	発	E	1000	1000	950	770	—	—
15	発	F	1000	1000	950	—	920	725
16	発	G	950	950	920	—	890	750
17	発	H	980	980	—	770	—	—
18	発	I	—	980	950	780	—	—
19	発	I	900℃×45分加熱→ 塩浴(375℃)×1hr保定→ 油冷					
20	比	J	—	—	950	780	—	—
21	比	K	950	950	920	760	—	—

(注) 1. 区分欄の「発」は本発明例、「比」は比較例。  
 2. 鋼種欄の記号は表1の記号。 3. 試番19は等温処理。

【0074】

【表3】

〔表 3〕 試 験 結 果

試番	区分	鋼種	残留オーステナイト (体積%)	耐 力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	耐SSC性 (破断有無)
1	比	A	0	92.1	106.2	破 断
2	発	A	1	86.5	102.6	破 断 無
3	発	A	8	81.5	98.4	破 断 無
4	比	A	12	77.3	94.2	破 断
5	比	B	0	99.8	116.0	破 断
6	発	B	2	96.3	111.8	破 断 無
7	発	B	7	92.1	108.3	破 断 無
8	比	B	13	88.6	105.5	破 断
9	比	C	0	112.5	129.4	破 断
10	発	C	1	108.3	125.8	破 断 無
11	発	C	4	104.0	122.3	破 断 無
12	比	C	11	100.5	118.1	破 断
13	発	D	10	93.5	110.4	破 断 無
14	発	E	8	87.2	103.3	破 断 無
15	発	F	4	80.8	94.2	破 断 無
16	発	G	9	79.4	91.4	破 断 無
17	発	H	8	90.0	105.5	破 断 無
18	発	I	2	92.1	109.6	破 断 無
19	発	I	10	83.7	97.0	破 断 無
20	比	J	3	(焼割れ発生のため試験せず)		
21	比	K	0.5	64.7	80.8	破 断

(注) 1. 区分欄の「発」は本発明例、「比」は比較例。

2. 鋼種欄の記号は表1の記号。

3. 試番19は等温処理。

【0075】表3に示すとおり、同じ鋼Aを用いた試番1～4においても、試番1は焼戻し温度が $A_{c1}$ 変態点以下であるために残留オーステナイト量が0%であり、耐硫化物応力割れ性が悪い。一方、試番4には、焼戻し温度が高すぎて、結果として残留オーステナイト量が10%を超えたので耐硫化物応力割れ性が低下している。鋼Bまたは鋼Cを用いた試番5～8及び試番9～12についても同じことが言える。

【0076】焼戻し温度あるいは焼入れ条件によらず、残留オーステナイト量が1～10%の範囲にあるものは、いずれも耐力(YS)がすべて77.3 kgf/mm<sup>2</sup> (110 ks

i) を超える高強度になっている。しかも、耐力の80%の応力負荷でも割れを発生しない優れた耐硫化物応力割れ性を示している。

【0077】試番21の鋼KはC量が0.19%と少ないために、残留オーステナイト量は0.5%にすぎず、強度が目標値(YS $\geq$ 110ksi)に達していない。また、耐硫化物応力割れ性も良くない。なお、試番20は、試験材の鋼JのC含有量が高すぎるために焼入れの際に焼割れが発生したので、引張試験と耐硫化物応力割れ性試験は中止した。

【0078】

【発明の効果】これまで説明してきたように、残留オーステナイト組織を体積分率にして1～10%含み、残りが主として焼戻しマルテンサイト組織からなる組織を有する本発明鋼材は、耐硫化物応力割れ性に優れ、しかも高強度である。この鋼材は、本発明の製造方法、即ち、再

加熱焼入れ、または直接焼入れ後に  $A_{c1}$  変態点を超える温度で焼戻すことにより容易に、かつ低コストで製造できる。本発明により、硫化物を含むきびしい腐食環境で用いられる油井管等としてきわめて好適な鋼材が安価にかつ高い生産性で提供できる。

